

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)

2.124.263

(21) N° d'enregistrement national

(A utiliser pour les paiements d'annuités
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'INPI)

72.02439

(13) DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt 25 janvier 1972, à 16 h 13 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 38 du 22-9-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 1/00//C 08 f 5/00.

(71) Déposant : Société dite : CHEMISCHE WERKE HÜLS AG., résidant en République
Fédérale d'Allemagne.

Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : S. Gouvernal, Conseil en brevets d'invention, 18, rue Marbeuf, Paris (8).

(54) Poly-alcénamères et procédé pour les préparer.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 4 février 1971, n. P 21 05 161.6 au nom de la demanderesse.*

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

La présente invention est relative à un procédé de préparation de poly-alcénamères par polymérisation décyclisante d'oléfines cycliques à l'aide de catalyseurs renfermant des métaux du cinquième au septième sous-groupe de la classification périodique, ou des composés de ceux-ci, ainsi qu'aux poly-alcénamères
5 préparés suivant ce procédé.

Il est connu qu'on peut avec ouverture du cycle, polymériser des oléfines cycliques qui présentent dans le noyau au moins une double liaison cyclique non substituée. Les catalyseurs
10 utilisés pour cette polymérisation décyclisante contiennent des métaux du cinquième au septième sous-groupe de la classification périodique, ou des composés de ceux-ci. Comme catalyseurs, on utilise aussi bien des catalyseurs sur support (voir le DAS 1 072 811) que, de préférence, des produits résultant de la
15 réaction de composés des métaux indiqués sur des composés organo-métalliques ou sur des hydrures des métaux des groupes principaux 1 à 3 ou du sous-groupe 2 du système périodique, et le cas échéant aussi sur des composés qui contiennent un ou plusieurs groupes hydroxyle et/ou mercapto (cf. les brevets français 1 394 380
20 et 1 467 720, ainsi que les demandes de brevet 65-10 331, 66-05 105, 66-14 413, 67-04 424, 68-06 208 et 68-06 211 publiées aux Pays-Bas). Les catalyseurs décrits dans ces brevets renferment des composés du molybdène ou du tungstène et, comme composés organo-métalliques, surtout ceux de l'aluminium. Selon les demandes
25 de brevet 67-14 559 et 68-06 209 publiées aux Pays-Bas, le vanadium, le niobium, le tantale, le rhénium, le technétium ou le manganèse peuvent cependant aussi être des constituants des systèmes catalytiques.

A l'aide de ces catalyseurs, on peut préparer des polymères qui, sur le plan de la technique d'application, peuvent être
30 très intéressants.

On peut préparer les polymères les plus divers présentant une structure strictement régulière au sein des chaînes polymères, la structure des chaînons dépendant exclusivement de la
35 cyclo-oléfine utilisée comme monomère. C'est ainsi, par exemple, qu'il est possible, en polymérisant des oléfines monocycliques, d'obtenir des polymères linéaires, en polymérisant des oléfines bicycliques, d'obtenir des polymères qui contiennent des unités récurrentes à un seul noyau et, en polymérisant des oléfines

polycycliques, d'obtenir en général des polymères dont les unités récurrentes contiennent chacune un noyau de moins que le monomère initial.

5 Les polyalcénamères préparés en polymérisant des olé-
fines monocycliques sont de plus encore particulièrement intéres-
sants pour une autre raison :

Suivant la cyclo-oléfine qui est mise en oeuvre, il est possible de préparer des polymères ayant une teneur variable en doubles liaisons. C'est ainsi qu'à partir du cyclobutène, du
10 cyclo-octadiène-(1,5) et du cyclododécatriène-(1, 5, 9), on obtient des polybuténamères exempts de groupes vinyle, donc des 1,4-polybutadiènes purs, qu'à partir du cyclopentène, on obtient des polypenténamères dans lesquels trois groupes $-CH_2$ sont toujours disposés entre les doubles liaisons cyclo-octène, on obtient des
15 poly-octénamères qui correspondent à un 1,4-polybutadiène semi-hydrogéné à alternance exacte, qu'à partir du cyclododécène, on obtient des polydodécénamères qui correspondent à un 1,4-polybutadiène qui est hydrogéné aux deux tiers et dans lequel les doubles liaisons restantes sont disposées à des intervalles réguliers. Il est donc possible ainsi de préparer des polymères dont
20 les structures constituent des transitions entre les 1,4-polybutadiènes purs exempts de groupes vinyle et les polyéthylènes ou polyméthylènes strictement linéaires.

Il est connu aussi que le poids moléculaire moyen ou le
25 degré de polymérisation d'un polymère a son importance aussi bien pour ses propriétés techniques d'application que dans la fabrication et le façonnage. Ainsi, des solutions de polymère ayant la même concentration pondérale de polymères sont d'autant plus visqueuses que le poids moléculaire du polymère est plus élevé, de
30 sorte que dans le cas de solutions de polymères à poids moléculaire très élevé, telles que celles qui se forment lors de la polymérisation, on rencontre par exemple des difficultés dans le brassage ou dans l'échange de chaleur et un besoin d'énergie accru pour l'agitation. La transformation de polymères de poids moléculaire très élevé est également difficile et c'est pourquoi, avant
35 le façonnage proprement dit, on les dégrade souvent mécaniquement, chimiquement ou thermiquement, par exemple par injection, extrusion ou calandrage.

Les polyalcénamères qui se forment lors de la

polymérisation décyclisante des cyclo-oléfines ont, en général, un poids moléculaire très élevé.

A cause des difficultés relatées ci-dessus, on s'est déjà efforcé très tôt de mettre au point des procédés permettant de régler le poids moléculaire des polymères pouvant être préparés par les procédés de polymérisation les plus divers. Lors de la polymérisation d' α -oléfines avec des catalyseurs mixtes organo-métalliques, le réglage dit "à l'hydrogène", c'est-à-dire la polymérisation en présence d'une pression partielle déterminée d'hydrogène, a donné de bons résultats. D'autres possibilités de réglage du poids moléculaire des produits de polymérisation d' α -oléfines consistent à faire varier les constituants du catalyseur, ainsi qu'à élever la température ou à ajouter lors de la polymérisation des composés alcoyl-zinc ou alcoyl-cadmium.

Bien que dans la polymérisation décyclisante de cyclo-oléfines, on travaille également avec des catalyseurs mixtes organo-métalliques ou avec des systèmes de catalyse apparentés, les méthodes connues dans la polymérisation des α -oléfines pour le réglage du poids moléculaire ne conduisent pourtant pas au succès, ou bien présentent des inconvénients décisifs qui rendent leur application difficile, sinon impossible. Ainsi, par exemple, jusqu'à une surpression de 4 atmosphères, l'hydrogène n'a pratiquement aucune influence sur le poids moléculaire des polyalcénamères préparés par polymérisation décyclisante de cyclo-oléfines. Même s'il était efficace à des pressions encore plus élevées, le réglage à l'hydrogène occasionnerait des frais d'investissement accrus, car il faudrait agencer l'installation pour des pressions qui ne se présentent pas dans la polymérisation décyclisante non réglée des cyclo-oléfines qui, à la température de polymérisation, sont liquides ou en solution sous la pression normale. Il est vrai qu'une température de polymérisation plus élevée abaisse le poids moléculaire des poly-alcénamères, mais en même temps le rendement et l'uniformité stérique des polymères sont influencés de façon nuisible. Etant donnée la sensibilité à la température des catalyseurs mixtes qui sont utilisés habituellement pour la polymérisation décyclisante des cyclo-oléfines et qui sont déjà inactivés en peu de temps au-dessus de 40 à 50°C, le réglage du poids moléculaire par élévation de la température est en outre astreint à des limites très étroites. Il n'est guère à conseiller non plus

de modifier un système de catalyse que l'on a trouvé optimal, car cela nuit, dans ce cas également beaucoup au rendement (voir par exemple la demande de brevet néerlandais 66-05 105, page 16). La dernière des méthodes connues pour le réglage du poids moléculaire dans la polymérisation d' α -oléfines à l'aide de catalyseurs mixtes organo-métalliques, méthode qui utilise comme régulateurs des composés alcoyl-zinc ou alcoyl-cadmium, est peu avantageux, alors même qu'elle serait efficace dans la polymérisation décyclisante des cyclo-oléfines, du fait que ces composés de zinc et de cadmium sont d'une part très toxiques et que, d'autre part, ils sont difficiles à préparer et par conséquent coûteux.

Le seul procédé que l'on ait fait connaître jusqu'à présent, procédé dans lequel on obtient des polymères se laissant plus facilement façonner, est décrit dans le brevet britannique 1 098 340. Dans ce procédé, on copolymérise avec décyclisation des mono-oléfines cycliques avec une dioléfine conjuguée telle que, par exemple, le butadiène, l'isoprène ou le 1,3-pentadiène, les copolymères qui se forment contenant dans des proportions molaires diverses des unités de monomère qui proviennent aussi bien de la cyclo-oléfine que du diène.

Comme le montrent des essais effectués par la Demanderesse (voir essais comparatifs N à T dans le tableau 3), les diènes conjuguées ont à vrai dire une certaine influence sur le poids moléculaire des polyalcénamères préparés en leur présence, mais sont en même temps des poisons plus ou moins forts pour le catalyseur. C'est ainsi, par exemple, qu'une addition de seulement une mole % de butadiène-(1,3), de seulement 5 moles % d'isoprène, de seulement 5 moles % de 2,3-diméthylbutadiène-(1,3) ou de seulement 10 moles % d'hexadiène-(2,4) suffit déjà à inhiber complètement le catalyseur de polymérisation, c'est-à-dire qu'on n'obtient pas de produit de polymérisation.

Les dioléfines conjuguées cycliques provoquent également une diminution à vrai dire un peu moindre, mais encore toujours très nette, du rendement en produit de polymérisation. De plus, suivant ce procédé connu, il n'est pas possible de préparer des polymères présentant de très faibles poids moléculaires de l'ordre de 500 à 5 000, c'est-à-dire des produits cireux ou huileux.

La présente invention a par suite pour but de trouver un procédé permettant d'une façon simple, lors de la polymérisation

COPY

décyclisante d'oléfines cycliques, de régler le poids moléculaire des poly-alcénamères.

Ce problème a été résolu de façon surprenante en effectuant la polymérisation décyclisante en présence de dioléfines ou de polyoléfines non conjuguées, dans lesquelles l'une au moins des doubles liaisons n'appartient à aucun système cyclique et est substituée par pas plus de deux restes alcoyle linéaires, ramifiés ou cyclo-aliphatiques saturés comportant de un à 20 atomes de carbone ou de restes aryle qui comportent de 6 à 14 atomes de carbone et sont éventuellement eux-mêmes substitués par un à 5 restes alcoyle linéaires, ramifiés ou cyclo-aliphatiques saturés comportant de un à 10 atomes de carbone, le reste de la molécule pouvant renfermer un nombre quelconque de doubles liaisons de structure quelconque, dont aucune ne doit toutefois être en conjugaison avec une autre.

Par oléfines cycliques ou cyclo-oléfines, on entend, dans le cadre de la présente invention, des hydrocarbures non-saturés comportant un ou plusieurs noyaux, qui présentent dans l'un au moins des noyaux une double liaison non-substituée ne se trouvant pas en conjugaison avec d'autres doubles liaisons éventuellement présentes d'un degré de substitution quelconque, par exemple le cyclobutène, le cyclopentène, le cycloheptène, le cyclo-octène, le cyclononène, le cyclodécène, le cyclo-undécène, le cyclo-dodécène, le cis,cis-cyclo-octadiène-(1,5), le 1-méthyl-cyclo-octadiène-(1,5), le 3,7-diméthyl-cyclo-octadiène-(1,5), le cyclododécatriène-(1,5,9), le 4,5-diméthyl-cyclodécatriène-(1,4,7), le cis,trans-cyclodécadiène-(1,5), le norbornène, le dicyclopentadiène, le dihydrodicyclopentadiène, le 4-phénylcyclo-octène.

Le cyclohexène et ses dérivés sont exceptés, du fait qu'ils ne peuvent être polymérisés avec ouverture du cycle.

Des dioléfines ou polyoléfines non-conjuguées convenables au sens de la définition précédemment donnée sont, par exemple :

le pentadiène-(1,4), l'hexadiène-(1,4), l'hexadiène-(1,5), l'heptadiène-(1,4), l'heptadiène-(1,5), l'heptadiène-(1,6), l'heptadiène-(2,5), l'heptadiène-(2,6), le 2-méthyl-hexadiène-(1,4), le 3-méthyl-hexadiène-(1,5), l'octatriène-(1,4,7), l'octadiène-(1,7), le 4-phényl-nonadiène-(2,7), le décatriène-(1,4,9), le décatriène-(1,5,9), le dodécadiène-(1,11), le 3-allyl-cyclobutène, le 3-vinyl-cyclopentène, le 4-vinyl-cyclohexane-(1),

COPY

Le 1,2-divinyl-cyclobutane, le 1,2-divinyl-cyclohexane, le 1,2,4-trivinyl-cyclohexane, le p-butén-(2)-yl-stilbène, le m-allyl-styrène, le p-divinylbenzène, le 3-vinyl-cyclo-octadiène-(1,5), le vinylnorbornène, l'huile de polybutadiène, ainsi que d'autres poly-alcénamères et co-poly-alcénamères de bas poids moléculaire.

Ces dioléfines ou polyoléfines non conjuguées peuvent non seulement être utilisées à l'état de composés purs, mais également à l'état de mélanges. Elles se forment en partie comme sous-produits lors de la synthèse des cyclo-oléfines et ne peuvent jusqu'à présent être exploitées techniquement, comme c'est le cas, par exemple, pour le décatriène-(1,4,9) et le 1,2-divinyl-cyclohexane lors de la synthèse du cis,trans-cyclodécadiène-(1,5) ou pour le 1,2-divinyl-cyclobutane et le 4-vinyl-cyclohexène-(1) lors de la synthèse du cis,cis-cyclo-octadiène-(1,5).

La polymérisation décyclisante des oléfines cycliques peut être effectuée à l'aide de tous les catalyseurs connus. Ainsi, des catalyseurs sur support qui contiennent un métal des sous-groupes 5 à 7 du système périodique, par exemple sous forme du carbonyle, du sulfure ou de l'oxyde partiellement réduit sur des substances de support telles que, par exemple, l'alumine, le silicate d'aluminium ou le gel de silice, conviennent aussi bien que des catalyseurs mixtes formés d'un composé d'un métal du cinquième au septième groupe du système périodique et de composés organométalliques ou d'hydrures de métaux des groupes principaux 1 à 3 ou du second sous-groupe du système périodique et éventuellement de composés contenant un ou plusieurs groupes hydroxyle et/ou mercapto. On utilise de préférence toutefois des catalyseurs mixtes qui renferment des composés du molybdène ou, en particulier, du tungstène. Comme composés organométalliques, on utilise ceux du lithium, du magnésium ou de l'aluminium, en particulier le dichlorure de méthyl-aluminium, le dichlorure d'éthyl-aluminium, le sesquichlorure de méthyl-aluminium, ou le sesquichlorure d'éthyl-aluminium. Comme composés à utiliser éventuellement en même temps comme constituant de catalyseur, et qui renferment un ou plusieurs groupes hydroxyle et/ou mercapto, conviennent par exemple l'eau, l'hydrogène sulfuré, l'eau oxygénée, des hydroperoxydes d'alcoyle, des mercaptans, des hydrodisulfures, des alcools, des polyalcools, des polymercaptans ou des hydroxymercaptans, bien qu'on préfère des alcools et des phénols saturés et non saturés comme le

n-propanol, le n-butanol, le butanol secondaire, l'isobutanol, l'alcool allylique, l'alcool crotylique, le phénol, l'ortho-crésol, le méta-crésol et le para-crésol, l' α -naphtol et le β -naphtol, l'eugénol ou l'alcool benzylique, en particulier le méthanol, 5 l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol tertiaire.

Le procédé conforme à l'invention est, de préférence, mis en oeuvre en solution, auquel cas on utilise des solvants inertes comme le benzène, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'isopropyl-cyclohexane, la décaline, le kérosène hydrogéné, 10 l'huile de paraffine, le chlorure de méthylène ou le trichloréthylène, de préférence l'hexane, l'heptane, l'octane et le perchloréthylène, dans des quantités de 5 à 2 000, de préférence de 50 à 1 000 % en poids, rapporté au monomère utilisé. Les produits de polymérisation huileux de bas poids moléculaire 15 peuvent avantageusement aussi être préparés sans solvant par polymérisation en masse, si la viscosité du mélange après réaction complète reste suffisamment faible.

La polymérisation peut être effectuée à des températures comprises entre - 70 et + 50°C ; on préférera des températures 20 comprises entre - 30 et + 30°C.

La quantité de dioléfine ou polyoléfine non-conjuguée qui est ajoutée, et par suite aussi le poids moléculaire des polymères, peuvent être modifiés dans de larges limites sans conséquences fâcheuses pour le rendement et la stéréo-spécificité. 25 Lorsqu'on utilise par exemple le cyclobutène ou le cyclopentène comme monomère, il est par suite possible de préparer aussi bien des produits caoutchouteux présentant une viscosité Mooney élevée et pouvant être dilués avec beaucoup d'huile, que des types de caoutchouc faciles à travailler.

30 Il est même possible de fabriquer des produits très faiblement visqueux et fortement collants, ou également des liquides sirupeux à huileux qui peuvent, par exemple, être utilisés directement comme huiles siccatives ou, après une autre réaction, en tant que liants pour des laques ou des enduits. La quantité de 35 régulateur (dioléfine ou polyoléfine non conjuguée) qui est nécessaire pour atteindre une consistance déterminée dépend naturellement du type du monomère envisagé, du type du régulateur, du catalyseur utilisé et des autres conditions de la polymérisation ; la quantité nécessaire de régulateur peut être facilement déterminée

COPY

par quelques essais préliminaires.

En général, on peut dire que des additions de 0,001 à 5 moles %, de préférence de 0,05 à 2 moles % des régulateurs, rapporté aux monomères mis en oeuvre, conduisent à des poly-alcénamères présentant des poids moléculaires dans un domaine d'élastomères et de thermoplastes techniquement utilisables, tandis que des additions de régulateurs comprises entre 7 et 50 moles %, de préférence entre 10 et 20 moles % par rapport au monomère mis en oeuvre, sont nécessaires pour préparer des produits faiblement visqueux à huileux.

Une particularité surprenante du procédé conforme à l'invention réside dans le fait que le régulateur servant à l'obtention de l'effet désiré n'a pas besoin d'être présent depuis le début de la polymérisation, mais peut aussi être ajouté ultérieurement. La seule condition à observer est que le catalyseur doit être encore actif, c'est-à-dire que le régulateur doit être présent avant l'inactivation du catalyseur et pouvoir agir pendant un temps mesuré, mais toutefois d'une minute au moins, sur le système constitué par le polymère, par le catalyseur actif et éventuellement aussi par les restes de monomère et par les solvants.

Cette circonstance permet également d'utiliser des régulateurs qui, lorsqu'ils sont soit pour eux-mêmes, soit au début de la polymérisation, exposés au catalyseur en mélange avec les cyclo-oléfinés ont tendance à former dans le mélange réactionnel des produits insolubles d'homopolymérisation et peuvent inactiver le catalyseur par occlusion ou donner lieu avec les composants du catalyseur, avant sa formation proprement dite, à des réactions secondaires, mais pas avec le catalyseur fini. La tendance des régulateurs à de telles homopolymérisations et réactions secondaires peut être rapidement déterminée par des essais préliminaires. La singularité décrite permet aussi, dans le cas d'une montée brutale prévisible de la viscosité de la charge de polymérisation, ainsi que cela se produit de temps à autre au cours du fonctionnement, en ajoutant le régulateur avant l'inactivation du catalyseur, de conserver l'agitabilité du contenu de la chaudière et d'éviter les nombreux travaux qu'entraîne la vidange d'une charge devenue trop visqueuse ou même gélifiée.

Pour quelques unes des substances revendiquées, il se produit non seulement un abaissement du poids moléculaire des

poly-alcénamères fabriqués en leur présence, mais aussi une nette augmentation du rendement se situant largement à l'extérieur des erreurs possibles d'expérimentation. Comme substances de ce genre, on citera par exemple l'hexadiène-(1,5), le 1,2-divinyl-cyclohexane
5 et le 1,2,4 trivinyl-cyclohexane. Actuellement, il n'est pas possible de donner une explication quelconque à cet effet surprenant. On suppose seulement qu'il est lié de façon quelconque à la propriété de ces composés à l'état de 1,5-diènes.

Lorsque la polymérisation est terminée, on isole et on
10 purifie les poly-alcénamères de manière connue. Lorsque les poly-alcénamères se forment en solution ou à l'état liquide, après avoir arrêté la polymérisation, on élimine les restes de catalyseur au moyen d'un alcool ou d'un autre composé à hydrogène acide, en extrayant la phase qui contient le polymère par lavage avec une
15 solution aqueuse ou alcoolique-aqueuse d'agents exerçant un effet de dissolution sur les restes de catalyseur tout d'abord présents sous forme d'alcoolates ou de composés des substances à hydrogène acide. De telles substances à effet dissolvant sont, par exemple, des acides, des lessives ou des complexants comme l'acétylacétone,
20 l'acide citrique ou l'acide tartrique, l'acide éthylène-diamine-tétracétique, l'acide nitrilo-triacétique, etc... On sépare ensuite les polymères par précipitation (par exemple en les versant dans un agent de précipitation comme le méthanol, l'isopropanol ou l'acétone) ou en éliminant le solvant par distillation (par exemple
25 en insufflant de la vapeur d'eau ou en injectant la solution de polymère dans de l'eau chaude). Lorsque les polymères précipitent de la solution du monomère sous forme floconneuse ou sous forme pulvérulente, on peut aussi les séparer du liquide par filtration, centrifugation ou décantation et ne les soumettre qu'ensuite au
30 traitement d'élimination des restes de catalyseur. Pour la protection contre l'oxydation, la gélification et autres phénomènes de vieillissement, on peut ajouter aux poly-alcénamères, à différents stades du traitement, des stabilisants choisis par exemple dans la classe des amines aromatiques ou des phénols à empêchement stérique.
35 De même, on peut effectuer éventuellement une autre purification en reprécipitant le polymère, si cela s'avère nécessaire. Après ces opérations, le polymère est séché d'une manière également connue.

Les poly-alcénamères préparés suivant le procédé conforme

à l'invention présentent une viscosité spécifique réduite (VSR) d'une valeur de 0,01 à 10,00 dl/g. Dans les types de bas poids moléculaire, les poids moléculaires moyens se situent dans un domaine de l'ordre de 500 à 250 000, tandis que par poids moléculaires moyens il y a lieu d'entendre les moyennes numériques des poids moléculaires.

Les exemples non limitatifs qui suivent servent à expliquer davantage l'invention. Sauf indication contraire, toutes les valeurs de la viscosité spécifique réduite ont été déterminées dans du benzène à 25°C. Dans ces exemples, les températures sont indiquées en degrés Celsius.

Exemples 1 à 12 et essais comparatifs A à D

(voir tableau 1)

15 Dans un ballon en verre à trois tubulures, d'une capacité d'un litre, qui est muni d'un mécanisme agitateur et d'un réfrigérant à reflux, et qui est surmonté également d'un entonnoir à robinet, on place chaque fois 100 ml, soit 77,8 g de cyclopentène et 150 ml d'hexane, sous atmosphère d'azote très pur, et les porte
20 à la température de réaction en refroidissant ou en chauffant, puis ajoute les composants du catalyseur de polymérisation. Au bout du temps de réaction prescrit, on détruit le catalyseur en ajoutant 50 ml de méthanol renfermant 3 g d'hydroxyde de potassium et 2 g de 2,6-di-tertio-butyl-p-crésol (marque déposée "Ionol")
25 et, pour éliminer par lavage les restes de catalyseur, on ajoute 100 ml d'eau distillée et 50 ml de méthanol, de sorte qu'il se forme une seconde phase formée de méthanol à 50 %, puis on agite ensuite pendant trois heures de plus. Après avoir prélevé à la pipette la phase méthanolique aqueuse, on lave ensuite à deux
30 reprises avec du méthanol à 50 % et on fait ensuite précipiter le polymère en versant la phase organique dans trois litres de méthanol. Pour purifier davantage ce produit, on le dissout à nouveau dans 250 ml d'hexane et le fait à nouveau précipiter avec du méthanol auquel on a ajouté à nouveau 2 g de stabilisant (marque déposée
35 "Ionol"). Après avoir extrait à l'ébullition le produit de polymérisation pendant 2 heures avec 500 ml de méthanol pur, on le sèche pendant 40 heures à 50° dans une étuve sous vide. On utilise le polymère ainsi purifié pour déterminer le rendement et les données analytiques. On effectue dans chaque cas un tel essai à

blanc (désigné par des majuscules dans le tableau 1) pour éliminer les sources d'erreur dues aux impuretés variables du solvant du monomère ou des composants du catalyseur, parallèlement chaque fois à l'étude de trois substances régulatrices (exemples ; numé-
5 roté). Dans les exemples, on ajoute au monomère les régulateurs à essayer ; dans le tableau 1, on a indiqué dans chaque cas la quantité de régulateur en pourcentage molaire, rapporté au monomère utilisé.

T A B L E A U 1

(suite)

	REGULATEUR	PRODUIT DE POLYMERISATION
0	0,5	3,2
1	0,5	2,8
2	0,5	2,1
3	0,5	1,03
4	0,5	3,5
5	0,5	2,1
6	0,5	1,8
7	0,5	1,3
8	0,5	1,3
9	0,5	1,3
10	0,5	1,3
11	0,5	1,3
12	0,5	1,3

Exemple 13

Préparation d'un polybuténamère liquide
(huile de polybutadiène)

5 Cet exemple montre l'exploitation d'une fraction intermédiaire qui se forme, lors de la synthèse à l'échelle industrielle du cyclododécatriène-(1,5,9), par polymérisation en un polybuténamère liquide (huile de polybutadiène) qui est une précieuse huile séchant à l'air.

10 La fraction intermédiaire est constituée par :
22,5 % en poids de 4-vinyl-cyclohexène-(1),
55,2 % en poids de cis,cis-cyclo-octadiène-(1,5),
20,9 % en poids de cis,trans,trans-cyclododécatriène-(1,5,9), et par

15 1,4 % en poids d'un reste non identifié.

On place 50 ml de cette fraction et 200 ml d'hexane sous atmosphère d'azote dans un ballon d'une capacité de deux litres qui est pourvu d'un agitateur, puis y ajoute à la température ambiante une millimole d'hexachlorure de tungstène, une millimole
20 d'éthanol et 5 millimoles de dichlorure d'éthyl-aluminium, après quoi la polymérisation commence et le mélange réactionnel s'échauffe à 28°. Au cours d'une demi-heure, on ajoute 590 autres millilitres du mélange monomère, de sorte qu'on en a utilisé en tout 640 ml (560 g). Deux heures et demie plus tard, on interrompt
25 la polymérisation en ajoutant 50 ml d'une solution méthanolique à 10 % d'hydroxyde de potassium, puis ajoute 150 autres millilitres de méthanol et 200 ml d'eau, de sorte qu'il se forme une phase méthanolique aqueuse non miscible à l'huile polymère. En agitant les deux phases pendant une heure, on débarasse largement le
30 produit réactionnel des restes de catalyseur. Après avoir séparé par décantation la phase méthanolique aqueuse, on traite encore le produit réactionnel à deux reprises avec chaque fois 100 ml de méthanol à 50 %, afin d'éliminer largement les traces résiduelles de catalyseur. On élimine ensuite le solvant et le mélange résiduel de monomère sous le vide de la trompe à eau, sur un évap-
35 rateur rotatif. Il reste 385,2 g d'une huile presque incolore qui, sous une pression de 13 mm de mercure, bout au-dessus de 110° et possède un poids moléculaire (déterminé par osmose sous pression de vapeur) de $700 \pm 5\%$ et dont les doubles liaisons, de la le-

par spectroscopie en infra-rouge, se présentent pour 77 % sous la forme cis, pour 16 % sous la forme trans et pour 7 % à l'état de groupes vinyle. L'indice d'iode est de 468.

5

Exemple 14

Préparation d'un co-poly-(butène-octène)-amère liquide

En polymérisant 1 500 ml, soit 1 275 g, d'un mélange constitué par 14,5 % de 4-vinyl-cyclohexène-(1), par 53,7 % de
10 cis-cyclo-octène, par 0,58 % de trans-cyclo-octène et par 27,5 % de cis,cis-cyclo-octadiène-(1,5), le reste étant constitué par une fraction de tête non identifiée, à l'aide d'un catalyseur formé de 2 m.moles d'hexachlorure de tungstène, d'une m.mole d'éthanol, de 11 m.moles de dichlorure d'éthyl-aluminium et de
15 0,5 m.mole d'éther allyl-2,4,6-tribromophénylique, puis en terminant le traitement d'une manière analogue à celle de l'exemple 13, on obtient 1 081 g, soit 84,7 % du rendement théorique, d'une huile jaunâtre d'un poids moléculaire de $1\,369 \pm 0,6$ (déterminé par osmose sous pression de vapeur) et d'un indice d'iode de 318. Sur
20 les doubles liaisons décelables par spectroscopie en infra-rouge, 53 % se présentent sous la forme trans, 40 % sous la forme cis et 7 % à l'état de groupes vinyle.

Exemples 15 à 25 et essais comparatifs E à H

25

(voir tableau 2)

Les exemples 15 à 25 et les essais comparatifs E à H ont été effectués suivant le mode opératoire indiqué pour les exemples 1 à 12 et pour les essais comparatifs A à D. Le solvant
30 était dans tous les cas l'hexane technique (domaine d'ébullition : 68 à 70 °). Sa quantité a été choisie de manière que les solutions renferment avant la polymérisation 20 % en volume de cyclododécène ou 15 % en volume de cyclo-octène ou 25 % en volume de cyclo-octadiène-(1,5).

35

Les produits de polymérisation ont été traités et ensuite analysés de la manière déjà décrite.

T A B L E A U 2

Polymérisation de différentes cyclo-oléfinés.

(Système de catalyse : mélange d'hexachlorure de tungstène, d'éthanol et de dichlorure d'éthylaluminium).

Temps de polymérisation : 2 heures et demie.

ESSAI :	MONOMERE :	CATALYSEUR :	Tempé- rature :	REGULATEUR :	PRODUIT de POLYMERISATION :
	Quan- tité :	WCl ₆ : m. :	de :	Ren- dement :	Teneur :
n° :	gnation :	(ml,g) : moles :	Polymé- risation :	Désignation :	VSR* : en :Gel :
		(ml,g) : moles :	(moles %) :	(g) :	(dl/g) : trans : (%) :
E :	cyclo- : 100 87 :	0,5 : 0,5 :	3 : 20° :	- : 25,1 :	1,77 : 71 : - :
	dodécène :				
15 :				4-vinyl- : 47,2 :	0,45 : 83 : - :
				cyclohexène-1 :	
16 :				1,2,4-tri- : 65,8 :	0,95 : 80 : - :
				vinylcyclo- :	
				hexane :	
17 :				5-(cis-bu- : 59,0 :	0,82 : 58 : - :
				tén-(2)-yl- :	
				norbornène :	

ESSAI :	MONOMERE :	CATALYSEUR :	Tempé- rature :	REGULATEUR :	PRODUIT de POLYMERISATION :
n° :	Dési- gnation :	Quan- tité :	de polymé- risation :	Quantité (moles%) :	Ren- dement :
	(ml,g) :	m. :	m. :	(g) :	(%) :
		moles :	moles :		(%) :
F :	cyclo- dodécène :	100 87 : 0,5 : 0,5 : 3 :	20° :	- :	35,5 : 3,95 : 90 : - :
18 :				0,005 :	1,2,4-tri- vinylcyclo- hexane :
19 :				0,01 :	54,5 : 1,69 : 70 : - :
20 :				0,015 :	58,4 : 1,51 : 76 : - :
G :	cis,cis- cyclo- octadiène- (1,5) :	28,7 25 : 0,5 : 0,5 : 3 :	0° :	- :	24,2 : 0,31 : 79 : 45 :
21 :				1,0 :	dodéca- diène-(1,11) :
22 :				1,0 :	undécatriène- (1,6,9) :

ESSAI :	MONOMERE :	CATALYSEUR :	Température :	REGULATEUR :	PRODUIT de POLYMERISATION :
	Désignation :	Quantité (ml,g) :	de polymérisation :	Ren- dement :	Teneur : en Gel :
n° :	Quantité (ml,g) :	moles :	Quantité (moles %) :	Désignation :	(g) : trans : (%) :
23 :				(5,6)-vinyl- : 17,2 :	24000 : 65 : - :
				1-méthylène- :	
				hydrindane** :	
H :	cyclo- : 100 :	84 : 0,5 :	20° :	- :	64,2 : 2,22 : 40 : 3 :
	octène :				
24 :				1,0 :	trans-hexa- : 48,2 : 0,38 : 41 : 2 :
					diène-(1,4) :

Les polymères réglés du cyclo-octadiène présentent un poids moléculaire suffisamment faible pour qu'à la place de la viscosité spécifique réduite on utilise pour la caractérisation le poids moléculaire déterminé par osmose sous tension de vapeur.

*** Mélange d'isomères

Séries d'essais comparatifs N à T
(voir tableau 3)

Les séries d'essais comparatifs N à T ont été effectuées
5 suivant les modes opératoires indiqués pour les exemples 1 à 12
et pour les essais comparatifs A à D. Pour chaque essai, on a
utilisé 100 ml, soit 87,5 g, de cyclododécène en tant que monomère
et 150 ml d'hexane technique (domaine d'ébullition : 68 à 70°) en
tant que solvant. Les diverses diènes conjugués ont été mis en
10 oeuvre en quantités variables ; les pourcentages molaires de dio-
léfines qui sont indiqués dans le tableau 3 se rapportent chaque
fois à la cyclo-oléfine mise en jeu. Comme catalyseur, on a uti-
lisé pour chaque essai 0,5 millimole d'hexachlorure de tungstène,
0,5 millimole d'éthanol et 3 millimoles de dichlorure d'éthyl-
15 aluminium. Le temps de polymérisation était, dans tous les essais,
de deux heures et demie à 20°.

Les produits de polymérisation ont été traités et
ensuite analysés à la manière déjà décrite.

T A B L E A U 3

DIOLEFINE CONJUGUEE :				POLYMER E	
Série	Désignation	Moles : Rendement : VSR : trans			
n°		(%) : g % : (dl/g): (%)			
N	Butadiène-(1,3)	- : 21,9 25,2 : 1,96 : 40			
		1 : 0,8 0,9 : 0,30 : 40			
		5 : 0,2 0,2 : 0,06 :			
		10 : 0,3 0,3 : 0,07 :		trop peu de substance	
O	Isopène	- : 46,1 53,0 : 2,25 : 46			
		1 : 47,1 54,2 : 1,07 : 44			
		2 : 10,1 11,6 : 0,94 : 52			
		5 : - pas de polymère:			
P	2,3-diméthyl- butadiène	- : 21,6 24,8 : 2,15 : 45		Toutes les valeurs de la viscosité :	
		1 : 12,0 13,8 : 1,25 : 46		spécifique réduite (VSR) ont été	
		5 : - pas de polymère:		mesurées à 135°C dans de la	
Q	Hexadiène-(2,4)	- : 37,8 43,5 : 2,22 : 49		décaline.	
		1 : 24,9 28,6 : 0,47 : 40			
		5 : 7,2 8,3 : 0,15 : 42			
		10 : - pas de polymère:			

T A B L E A U 3

(suite)

Série : DIOLEFINE CONJUGUEE :		P O L Y M E R E	
d'essais :			
n°	Désignation	Moles : Rendement : VSR : trans (%) : g % : (dl/g) : (%)	
R	Cyclopentadiène	- : 45,4 52,3 : 2,26 : 52	
		1 : 16,8 19,3 : 1,30 : 46	
		10 : 12,2 14,0 : (*) : 34	Toutes les valeurs de la viscosité :
S	Cyclododéca-	- : 47,2 54,2 : 2,16 : 43	spécifique réduite (VSR) ont été
	diène-(1,3)	1 : 13,9 16,0 : 1,02 : 42	mesurées à 135°C dans de la
		5 : 1,8 2,1 : (*) : 40	décaline.
		10 : 1,5 1,7 : trop peu de substance	
T	Cyclo-octadiène-	- : 26,5 30,5 : 1,63 : 41	
	(1,3)	1 : 12,2 14,0 : 1,61 : 36	
		5 : 8,1 9,3 : 1,52 : 46	
		10 : 4,0 4,6 : 1,10 : 43	

(*) Le polymère renferme des fractions insolubles.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de poly-alcénamères par polymérisation décyclisante d'oléfines cycliques, à l'aide de catalyseurs renfermant des métaux du cinquième au septième sous-groupe du système périodique, ou leurs composés, caractérisé par le fait qu'on effectue la polymérisation décyclisante en présence de dioléfines ou de poly-oléfines non conjuguées, dans lesquelles l'une au moins des doubles liaisons n'appartient à aucun système cyclique et est substituée par pas plus de deux restes alcoyliques linéaires, ramifiés ou cyclo-aliphatique saturés comportant de un à 20 atomes de carbone ou de restes aryliques qui comportent de 6 à 14 atomes de carbone et sont éventuellement eux-mêmes substitués par un à 5 restes alcoyliques linéaires, ramifiés ou cyclo-aliphatiques saturés comportant de un à 10 atomes de carbone, le reste de la molécule pouvant renfermer un nombre quelconque de doubles liaisons de structure quelconque, aucune de ces doubles liaisons ne devant toutefois être en conjugaison avec une autre.
2. Procédé pour régler le poids moléculaire des poly-alcénamères qui sont préparés en soumettant à une polymérisation décyclisante des oléfines cycliques, à l'aide de catalyseurs renfermant des métaux du cinquième au septième sous-groupe du système périodique, ou leurs composés, caractérisé par le fait qu'on ajoute à la charge de polymérisation, comme régulateurs, des dioléfines ou poly-oléfines non conjuguées dans lesquelles l'une au moins des doubles liaisons n'appartient pas à un système cyclique et est substituée par pas plus de deux restes alcoyliques linéaires, ramifiés ou cyclo-aliphatiques saturés comportant de un à 20 atomes de carbone ou par des restes aryliques qui comportent de 6 à 14 atomes de carbone et sont éventuellement substitués eux-mêmes par un à 5 restes alcoyliques linéaires, ramifiés ou cyclo-aliphatiques présentant de un à 10 atomes de carbone, le reste de la molécule pouvant renfermer un nombre quelconque de doubles liaisons de structure quelconque, aucune de ces doubles liaisons ne devant toutefois être en conjugaison avec une autre.

3. Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que les dioléfines ou poly-oléfines non conjuguées sont ajoutées avant, pendant ou après la polymérisation, mais avant l'inactivation du catalyseur de polymérisation.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les dioléfinés ou poly-oléfinés non conjugués sont utilisés dans des quantités de 0,01 à 50 moles %, rapporté au monomère mis en oeuvre.
- 5 5. Procédé de préparation de poly-alcénamères solides ou caoutchouteux suivant l'une quelconque des revendications 1 et 4, caractérisé par le fait que les dioléfinés ou poly-oléfinés non conjugués sont utilisés dans des quantités de 0,001 à 5 moles %, rapporté au monomère mis en oeuvre.
- 10 6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé par le fait que les dioléfinés ou poly-oléfinés non conjugués sont utilisés dans des quantités de 0,005 à 2 moles %, rapporté au monomère mis en oeuvre.
- 15 7. Procédé de préparation sous forme sirupeuse ou liquide de polybuténamères, polypenténamères, poly-octénamères ou de co-poly-(butène-pentène)-amères, de co-poly-(butène-octène)-amères, de co-poly-(pentène-octène)-amères ou de polydodécénamères cireux suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise des dioléfinés ou poly-oléfinés
- 20 non conjugués dans des quantités de 7 à 50 moles %, rapporté au monomère mis en oeuvre.
- 25 8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé par le fait qu'on utilise les dioléfinés ou poly-oléfinés non conjugués dans des quantités de 10 à 20 moles %, rapporté au monomère mis en oeuvre.
9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme dioléfinés ou poly-oléfinés non conjugués le 4-vinyl-cyclohexène-(1), l'hexadiène-(1,5), le 1,2-divinyl-cyclohexane ou le 1,2,4-trivinyl-
- 30 cyclohexane .

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.